

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/17675 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 23/26,  
37/02, C08F 4/24

FUNK, Guido [DE/DE]; Dürerstrasse 5, 67549 Worms  
(DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstrasse 11,  
55234 Flomborn (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf  
dem Köppel II/11, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08484

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. August 2000 (31.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP,  
KR, RU, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 43 167.1 9. September 1999 (09.09.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am  
Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE LANGE, Paulus  
[NL/DE]; Kastanienweg 2, 50389 Wesseling (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPPORTED CHROME CATALYSTS AND THE USE THEREOF FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON GETRÄGERTEN CHROMKATALYSATOREN, DEREN VERWENDUNG FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing supported chrome catalysts for the polymerisation of olefins by loading a xerogel carrier with chrome by mixing the xerogel carrier with a volume of a 0.025 to 15 wt. % solution of a chrome compound or with a volume of a 0.025 to 7.8 wt. % Cr-containing solution which is essentially converted into a chromium(VI) compound when said solution is heated in a water-free flow of gas under oxidising conditions to temperatures ranging from 300 to 1,100 °C over a period of 10 to 1,000 min, whereby the xerogel carrier is mixed in a solvent which contains not more than 20 wt. % water. The xerogel is loaded by subsequently vaporising the solvent, whereby the volume of the chromium salt solution used is smaller than the pore volume of the xerogel carrier.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von geträgerten Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15 gew.-%igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen in einem wasserfreien Gasstrom unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100 °C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min. im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels, wobei das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.



WO 01/17675 A1

---

VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON GETRÄGERTEN CHROMKATALYSATOREN, DEREN VERWENDUNG FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN

---

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen geträgerter Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen sowie die Katalysatoren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Unter geträgerten Chromkatalysatoren werden im Rahmen der Erfindung Chrom-  
10 katalysatoren bezeichnet, wie sie zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen verwendet werden (vgl. M.P. McDaniel, Adv. Cat. 33, Seiten 47 bis 98 (1985)).

Polymerisationskatalysatoren, die Kieselgel oder modifiziertes Kieselgel als Trägermaterial und Chrom als aktive Komponente enthalten, spielen eine wesentliche  
15 Rolle für die Herstellung von High-Density-Polyethylen (HD-PE).

Die Bedingungen bei der Herstellung der Träger und der Katalysatoren bestimmen die chemische Zusammensetzung, Porenstruktur, Teilchengröße und Form der Katalysatoren. Vor der Polymerisation werden die Katalysatoren bei hohen  
20 Temperaturen unter oxidierenden Bedingungen aktiviert, um Chrom auf der Katalysatoroberfläche zu stabilisieren. Anschließend wird der Katalysator durch Zugabe von Ethen oder von zusätzlichen Reduktionsmitteln reduziert, um die katalytisch aktive Spezies auszubilden, die die Polymerisation katalysiert.

25 Die Herstellung solcher geträgerter Chromkatalysatoren erfolgt üblicherweise in zwei Stufen. In einem ersten Schritt wird das Trägermaterial zunächst mit einer löslichen Chromverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Anschließend wird in einem zweiten Schritt das Gemisch aus Träger und Chromverbindung im Luftstrom oder im Sauerstoffstrom bei hohen Temperatu-

- 2 -

ren, etwa zwischen 300 und 1100°C calciniert. Die Beschaffenheit des Trägermaterials ist von großer Bedeutung.

Geeignete Träger lassen sich gemäß DE-A 25 40 279 herstellen. Dieses Verfahren  
5 betrifft die Herstellung eines 10 bis 25 Gew.-% Feststoff (berechnet als SiO<sub>2</sub>) enthaltenen Kieselsäure-Hydrogels, dessen Partikel weitgehend kugelförmig sind,

- 10 - durch Einbringen einer Natrium- bzw. Calciumwasserglaslösung in einem unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure, sowohl längs als auch tangential zum Strom,
  - tropfenförmiges Versprühen des dabei entstehenden Kieselsäure-Hydrosols in ein gasförmiges Medium,
  - 15 - Erstarrenlassen des Hydrosols in einem gasförmigen Medium zu Hydrogel-Teilchen,
  - Waschen der so erhaltenen weitgehend kugelförmigen Hydrogel-Teilchen zum Befreien des Hydrogels von Salzen,
  - 20 - Extraktion der Hydrogel-Teilchen mit einem Alkohol bis mindestens 60 % des im Hydrogel enthaltenen Wassers entfernt sind,
  - Trocknung des erhaltenen Hydrogels bei Temperaturen  $\geq 160^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck unter Verwendung eines inerten Schleppgases bis der Restalkoholgehalt unter 10 % liegt (Xerogel-Bildung),
  - 25 - Einstellen der gewünschten Teilchengröße des erhaltenen Xerogels.
- 30 Andererseits können die aus DE-A 42 28 883 bekannten Silizium-Aluminium-Phosphat-Träger Anwendung finden.

- 3 -

Die Herstellung der Chromoxidkatalysatoren erfolgt in der Regel gemäß DE-A 25 40 279 oder in einer ähnlichen Art und Weise. Zur Beladung des Katalysatorträgers mit einer Chromverbindung wird das erhaltene Xerogel mittels einer  
5 0,05 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung, die unter den unten genannten Reaktionsbedingungen im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Alkohol, der maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, durch Verdampfen des Alkohols mit der gewünschten Menge Chrom beladen und das resultierende Produkt in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-%  
10 Sauerstoff enthält, auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min erhitzt.

Die bekannten geträgerten Chromkatalysatoren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Es hat sich gezeigt, dass die Chromverbindung sich vor allen Dingen an den  
15 äußeren Bereichen des Katalysatorträgers anlagert, während die inneren Bereiche in weit geringerem Maße benetzt werden. Da aber auch die inneren Bereiche der Katalysatorpartikel an der Katalyse teilhaben, ist eine solche inhomogene Chromverteilung höchst unerwünscht. Im übrigen werden häufig Chrom-Agglomerate beobachtet, die durch die örtlich begrenzte Abscheidung der Chromverbindungen  
20 an der Katalysatoroberfläche entstehen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen eines geträgerten Chromkatalysators anzugeben, der über den Katalysatorträger-Partikelquerschnitt eine gleichmäßigere Chromverteilung aufweist und die Bildung von Chrom-  
25 Agglomeraten weitgehend vermeidet.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe geht aus von einem Verfahren zum Herstellen geträgerter Chromkatalysatoren durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch

- 4 -

- a) Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen unter oxi-dierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes

- b) Verdampfen des Lösungsmittels.

10

Die Erfindung ist dann dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

Xerogele sind Gele, die ihre Flüssigkeit auf irgendeine Weise (durch Verdampfen, Abpressen oder Absaugen) verloren haben, wobei sich die räumliche Anordnung des Netzes verändert, so dass die Abstände zwischen den Strukturelementen nur noch Dimensionen von Atomabständen besitzen. Xerogel-Träger lassen sich auf Kieselgel-Basis gemäß DE-A 25 40 279 herstellen. Neben Xerogel-Trägern auf Kieselgel-Basis kommen aber auch Xerogel-Träger auf einer Aluminium-Phosphat-Basis oder Xerogel-Träger auf der Basis von Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Cogelen oder Aluminium-Silikat-Gelen in Frage (vgl. US-A 2 825 721 oder US-A 2 930 789). Bei der Wahl der Xerogel-Träger werden solche mit einem großen Porenvolumen von bis zu 3 ml/g bevorzugt.

- 25 Als Lösungsmittel für die Chromverbindung kommen z.B. Alkohole oder C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanone in Frage. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole sind bevorzugt, insbesondere Methanol.

Die Einzelheiten der Imprägnierung sind zum Beispiel der DE-A 25 40 279 zu entnehmen. Geeignete Chromverbindungen sind zu Beispiel Chromtrioxid, Chromhydroxid sowie lösliche Salze des dreiwertigen Chroms mit einer organischen oder anorganischen Säure wie Acetat, Oxalat, Sulfat oder Nitrat.

30

- 5 -

Besonders bevorzugt werden Salze von solchen Säuren eingesetzt, die beim Aktivieren rückstandsfrei im wesentlichen in Chrom(VI) übergehen, wie Chrom(III)nitrat-nona-hydrat. Der Xerogel-Träger wird mit einem Volumen eines Lösungsmittels versetzt, das die Chromverbindung enthält. Das Volumen dieser  
5 Chromlösung ist kleiner als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

Das Porenvolumen des Xerogel-Trägers wird durch das im Rahmen des Ausführungsbeispiels beschriebene Verfahren bestimmt (siehe Tabelle 1). Bevorzugt beträgt das Volumen des Lösungsmittels weniger als 95 %, vor allem weniger als  
10 90 %, insbesondere 75 bis 85 %, des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.

Anschließend wird der Xerogel-Träger und die Chromlösung (gegebenenfalls unter Zugabe von Fluorierungsmitteln wie ASF, Ammoniumhexafluorosilikat) beispielsweise in einem Doppelkonusmischer gemischt. Das Lösungsmittel und  
15 gegebenenfalls das darin enthaltene Wasser werden bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 100 bis 150 °C, und Drücken im Bereich von 1,3 mbar bis 1 bar, bevorzugt von 300 bis 900 mbar, abdestilliert.

Die Aktivierung des Katalysators erfolgt (gegebenenfalls unter Zugabe von Fluorierungsmitteln wie ASF, Ammoniumhexafluorosilikat) unter oxidierenden Bedingungen, z. B. in einem wasserfreien Gasstrom, der mindestens 10 Vol.-% Sauerstoff enthält, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 500 bis 800°C, über einen Zeitraum von bevorzugt 60 bis 1000 min, besonders bevorzugt von 200 bis 800  
25 min, beispielsweise in einem von Luft durchströmten Wirbelbett.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem Katalysator eines Chromgehalts von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 Gew.-%.

- 6 -

Dieser ist zur Homo- und Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Bevorzugt werden als ungesättigte Verbindungen Ethen oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefine eingesetzt.

- 5 Es war bisher unbekannt, dass die Menge an Lösungsmittel, in welchem die Chromverbindung aufgelöst wird, die Eigenschaften des geträgerten Chromkatalysators beeinflusst. Bisher wurde mindestens die Menge an Lösungsmittel eingesetzt, die dem Porenvolumen des Trägers entspricht. Der Fachmann erwartet nämlich, dass für eine optimale Chromverteilung alle Poren gefüllt sein müssen.
- 10 So wurden z.B. in US-A 5 231 066 bimodale Kieselgel-Partikel mit einer Chromlösung imprägniert, deren Volumen ein Vielfaches des Porenvolumens des Trägers betrug. Auch in US-A 4 209 603 wurde ein verbesserter geträgerter Chromkatalysator zur Polymerisierung von  $\alpha$ -Alkenen offenbart, bei dessen Imprägnierung ein Überschuss von Lösungsmittel eingesetzt wurde.

15

Bei der Herstellung von geträgerten Chromkatalysatoren zum Herstellen von Gleitmitteln wurden Xerogel-Träger auf der Basis von Kieselgel mit Lösungen einer Chromverbindung in Essigsäure imprägniert, deren Volumen dem Porenvolumen des Trägers entsprach (US-A 4 967 029 und WO 95/18782).

20

- Überraschend wurde nun gefunden, dass eine weitere Verringerung des Volumens des Imprägnierungsmittels die Homogenität der Chromverteilung verbessert. Durch Scanning Electron Microscopy (SEM) und Electron Probe Microanalysis (EPMA) wurde nachgewiesen, dass bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein größerer Chromanteil im Innern des Xerogel-Träger-Partikels gebunden wird. Auf diese Weise wird also eine homogenere Verteilung des Chroms erreicht. Darüber hinaus hat die Reduzierung des Volumens des Imprägnierungsmittels zur völligen Überraschung der Fachwelt zur Folge, dass keine Wandbeläge im Imprägnierkessel und im Trocknungsapparat gebildet werden.

30

- 7 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein geträgerter Chromkatalysator, der nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Dieser Katalysator kann erfindungsgemäß zur Polymerisation von Ethen und/oder von C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen verwendet werden. Aufgrund des verbesserten Herstellungsverfahrens weist  
5 der erfindungsgemäße Katalysator eine erhöhte Produktivität auf und führt zu Polymeren mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, zum Beispiel erhöhter Spannungsrissbeständigkeit.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von  
10 Ethen und/oder von C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen, in welchem ein erfindungsgemäßer geträgerter Chromkatalysator als Katalysator zur Anwendung kommt.

Ein weiterer Gegenstand sind Polyethylene, die nach dem vorgenannten Verfahren erhältlich sind.

15

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Ausführungsbeispiel für den Fachmann näher beschrieben.

### Beispiel

20

10 kg Xerogel-Träger, der gemäß DE 25 40 279 hergestellt worden ist, und 17 l einer 5,4 gew.-%-igen Lösung von Chrom(III)-nitrat-nona-hydrat in Methanol wurden in einen Doppelkonusmischer gefüllt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das  
25 Methanol abdestilliert. Die so gewonnene Vorstufe hatte einen analytisch ermittelten Chromgehalt von rund 0,0002 mol/g. Mittels SEM und EPMA wurde die Verteilung des Chroms bestimmt.

Das resultierende Produkt wurde in einem Fließbett, welches von Luft durchströmt wurde, 6 h auf eine Temperatur von 630°C erhitzt und dann wieder abge-  
30



kühlt. Ab 140°C wurde das Fließbett von Stickstoff durchspült, um Sauerstoffspuren (die bei der Polymerisation stören) zu beseitigen.

In einem Vergleichsbeispiel wurden 15 kg desselben Xerogel-Trägers (hergestellt gemäß DE 25 40 279) und 40 l einer 4,1 gew.-%igen Lösung von Chrom(III)-nitrat-nona-hydrat in Methanol in einem Doppelkonusmischer gemischt. Unter Rotation des von außen mit Dampf auf 130°C beheizten Mischers wurde dann im Wasserstrahlvakuum das Methanol abdestilliert. Die so gewonnene Vorstufe hatte ebenfalls einen analytisch ermittelten Chromgehalt von rund 0,0002 mol/g. Die Chromverteilung wurde ebenfalls bestimmt. Anschließend wurde der Katalysator so behandelt, wie für den erfindungsgemäßen Katalysator beschrieben.

Der erfindungsgemäße Katalysator und der Vergleichskatalysator wurden zur Polymerisation von Ethen und Hexen in einem 0,2 m<sup>3</sup> großen Schleifenreaktor eingesetzt. Die Einstellung der Schmelzfließrate und der Dichte erfolgte über die Reaktortemperatur und die Comonomerkonzentration im Suspensionsmittel. Als Suspensionsmittel diente Isobutan. Der Reaktorinnendruck betrug 39 bar, die Reaktordichte lag bei ca. 640 kg/m<sup>3</sup>. Die Polymerisation wurde kontinuierlich und unter Aufrechterhaltung des Ethylenpartialdrucks durchgeführt. Die Daten sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1

Katalysator	Porenvolumen <sup>1</sup> (ml/g)	Lösungsmittel- menge <sup>2</sup> (ml/g)	Cr, außen <sup>3</sup> wE	Cr, innen <sup>3</sup> wE	Cr, a/Cr, i
Beispiel	1,8	1,7	79	21	3,8
Vergleichs- beispiel	1,8	2,7	87	13	6,7

<sup>1</sup>Porenvolumen: Der zu prüfende, pulverförmige Stoff wird so lange unter ständiger Durchmischung portionsweise mit Wasser versetzt, bis alle Poren mit Flüssigkeit gesättigt sind, was sich darin äußert, dass das Pulver seine Rieselfähigkeit verliert und anfängt zu klumpen. Das benötigte Flüssigkeitsvolumen pro Gramm Probe entspricht dem Porenvolumen der Probe.

Im Rahmen der Erfindung wurde das Porenvolumen wie folgt bestimmt: 5g des zu prüfenden Stoffes wurden in eine trockene Pulverflasche (150 ml) mit Schraubdeckel eingewogen. Aus einer Bürette wurde dest. Wasser portionsweise zugegeben (zunächst 2 ml, später immer weniger), die Flasche wurde mit dem Schraubdeckel verschlossen und durch kräftiges Schütteln der Inhalt gemischt. Dann wurde die Flasche mit einem kräftigen Schlag auf eine Korkplatte gestellt und anschließend umgedreht. Wenn dabei etwa 1/3 der Probe am Boden der Flasche hängen bleibt, sind die Poren gesättigt. Der Wasserverbrauch wurde abgelesen und auf 1 g der Probe umgerechnet.

Die Standardabweichung der Porenvolumenmesswerte beträgt  $\pm 0,02$  ml/g.

<sup>2</sup>Lösungsmittelmenge: Menge, die für die Imprägnierung eingesetzt wird.

<sup>3</sup>Chromverteilung: Zur mengenmäßigen Analyse der sich im Katalysatorkorn befindenden Aktivkomponenten werden die Katalysatorkörner in ein unpolares Harz eingebettet und mit Hilfe einer Fräse durchtrennt. Die Harzkomponente muss so beschaffen sein, dass sie nicht mit den Aktivkomponenten reagiert. Anschließend wird auf dem präparierten Anschliff eine etwa 30 nm dicke amorphe Kohlenstoffschicht durch Bedampfen aufgebracht.

Die Darstellung der Elementverteilung im Korn erfolgt mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse. Die auf den Festkörper auftreffenden Elektronen regen in einer Tiefe von 2 bis 3  $\mu\text{m}$  unterhalb des Auftreffpunktes durch Stoßionisation charakteristische Röntgenstrahlung an. Mit einem Detektor kann die vom Festkörper emittierte Röntgenstrahlung energieweise selektiv detektiert werden. Zur Bestimmung der Elementverteilung wird der Elektronenstrahl zeilenförmig in einem 256 x 256 Punkteraster über die Oberfläche geführt. Durch eine automatische Probentischführung können eine Vielzahl von Katalysatorkörnern vermessen werden. Die maximale laterale Auflösung für die Elementverteilung beträgt 1  $\mu\text{m}$ . Der Chromgehalt wird in der Mitte des Kornquerschnitts und unmittelbar unter der Kornoberfläche bestimmt und in willkürlichen Einheiten (wE) angegeben.

Tabelle 2

Katalysator	Polymerisations- temperatur (°C)	Produktivität <sup>1</sup> (gPE/gKat.)	Polymerdichte (g/ml) nach ISO1183	HLMI <sup>2</sup> (g/10 min.) ISO1133	ESCR <sup>3</sup> (h)
Beispiel	106	4900	0,9463	6,5	38
Vergleichs- beispiel	105	4100	0,9465	6,7	25

<sup>1</sup>Produktivität: Angabe in g Polyethylen pro g Katalysator

5

<sup>2</sup>HLMI: High Load Melt Index gemäß ISO1133

<sup>3</sup>ESCR-Meßmethode: Scheibenförmige Prüfkörper (Durchmesser 40 mm, 2 mm dick, einseitig geritzt mit einer Kerbe von 20 mm Länge und 0,1 mm Tiefe) werden zur Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit bei 80 °C in eine 1% Nekanil-Lösung eingetaucht und mit einem Druck von 3 bar belastet. Gemessen wird die Zeit bis zum Auftreten von Spannungsrissen.

15

Aus den durchgeführten und wie oben beschriebenen Versuchen zeigt sich, dass der erfindungsgemäße Katalysator eine gleichmäßigere Chromverteilung aufweist, als der Vergleichskatalysator (Chrom, außen /Chrom, innen: 3,8 gegenüber 6,7, siehe Tabelle 1). Bei vergleichbarer Dichte und vergleichbarem Fließverhalten zeigt der erfindungsgemäße Katalysator gegenüber dem Vergleichskatalysator eine um fast 20 % gesteigerte Produktivität und das mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellte Polymer eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit.

25

\* \* \* \* \*

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Herstellen von geträgerten Chromkatalysatoren für die Polymerisation von Olefinen durch Beladen eines Xerogel-Trägers mit Chrom durch

- a) Versetzen des Xerogel-Trägers mit einem Volumen einer 0,025 bis 15  
10 gew.-%-igen Lösung einer Chromverbindung oder mit einem Volumen einer 0,025 bis 7,8 Gew.-% Cr enthaltenden Lösung, die bei Erhitzen in einem wasserfreien Gasstrom unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 1100°C über einen Zeitraum von 10 bis 1000 min. im wesentlichen in eine Chrom(VI)-Verbindung  
15 übergeht, in einem Lösungsmittel, das maximal 20 Gew.-% Wasser enthält, und anschließendes

- b) Verdampfen des Lösungsmittels,

**dadurch gekennzeichnet**, dass das Volumen der eingesetzten Chromsalzlösung kleiner ist als das Porenvolumen des Xerogel-Trägers.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung kleiner ist als 95 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung kleiner ist als 90 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers.

- 12 -

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Chromsalzlösung 75 bis 85 % des Porenvolumens des Xerogel-Trägers beträgt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol oder ein C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanon ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Methanol ist.
- 10 7. Geträgerter Chromkatalysator für die Polymerisation von Olefinen, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 erhältlich ist.
8. Verfahren zur Polymerisation von Ethen und/oder von C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen, gekennzeichnet durch den Einsatz eines geträgerten Chromkatalysators  
15 nach Anspruch 7.
9. Polyethylen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8.

20

\* \* \* \* \*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08484

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/26 B01J37/02 C08F4/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 037 911 A (MCDANIEL MAX P ET AL) 6 August 1991 (1991-08-06) claim 7; example 8 ---	1-9
X	US 4 364 939 A (AUTISSIER DENISE ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) claims 22-24 siehe auch Runs 22-24 und Fussnote (11) ---	1-9
X	US 4 967 029 A (WU MARGARET M) 30 October 1990 (1990-10-30) cited in the application example 1 ---	1-9
A	DE 25 40 279 A (BASF AG) 24 March 1977 (1977-03-24) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2001

Date of mailing of the international search report

07/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08484

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5037911 A	06-08-1991	US 4806513 A	21-02-1989
		US 5401820 A	28-03-1995
		AT 94151 T	15-09-1993
		CA 1251894 A	28-03-1989
		DE 3587567 D	14-10-1993
		DE 3587567 T	05-01-1994
		EP 0166157 A	02-01-1986
		ES 543553 D	16-07-1986
		ES 8609177 A	16-12-1986
		ES 552105 D	01-09-1987
		ES 8707978 A	16-11-1987
		HU 38559 A,B	30-06-1986
		JP 2115390 C	06-12-1996
		JP 8005934 B	24-01-1996
		JP 60258210 A	20-12-1985
		KR 9302229 B	27-03-1993
		NO 852138 A,B,	02-12-1985
US 4364939 A	21-12-1982	FR 2373285 A	07-07-1978
		AR 214651 A	13-07-1979
		BE 861159 A	24-05-1978
		CH 626897 A	15-12-1981
		DE 2752756 A	01-06-1978
		DK 521177 A	26-05-1978
		ES 463682 A	01-07-1978
		GB 1549930 A	08-08-1979
		JP 53065900 A	12-06-1978
		MX 4325 E	24-03-1982
		NL 7712953 A	29-05-1978
		PT 67322 A,B	01-12-1977
US 4967029 A	30-10-1990	AU 640415 B	26-08-1993
		AU 6447790 A	08-04-1991
		DE 69005443 D	03-02-1994
		DE 69005443 T	14-04-1994
		EP 0454798 A	06-11-1991
		JP 4501582 T	19-03-1992
		WO 9103532 A	21-03-1991
DE 2540279 A	24-03-1977	AT 347122 B	11-12-1978
		AT 668276 A	15-04-1978
		BE 846093 A	10-03-1977
		FR 2323703 A	08-04-1977
		GB 1550951 A	22-08-1979
		GB 1550952 A	22-08-1979
		JP 1314297 C	28-04-1986
		JP 52033984 A	15-03-1977
		JP 60038405 B	31-08-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08484

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/26 B01J37/02 C08F4/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 037 911 A (MCDANIEL MAX P ET AL) 6. August 1991 (1991-08-06) Anspruch 7; Beispiel 8 ----	1-9
X	US 4 364 939 A (AUTISSIER DENISE ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) Ansprüche 22-24 siehe auch Runs 22-24 und Fussnote (11) ----	1-9
X	US 4 967 029 A (WU MARGARET M) 30. Oktober 1990 (1990-10-30) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ----	1-9
A	DE 25 40 279 A (BASF AG) 24. März 1977 (1977-03-24) in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08484

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5037911 A	06-08-1991	US 4806513 A	21-02-1989
		US 5401820 A	28-03-1995
		AT 94151 T	15-09-1993
		CA 1251894 A	28-03-1989
		DE 3587567 D	14-10-1993
		DE 3587567 T	05-01-1994
		EP 0166157 A	02-01-1986
		ES 543553 D	16-07-1986
		ES 8609177 A	16-12-1986
		ES 552105 D	01-09-1987
		ES 8707978 A	16-11-1987
		HU 38559 A, B	30-06-1986
		JP 2115390 C	06-12-1996
		JP 8005934 B	24-01-1996
		JP 60258210 A	20-12-1985
		KR 9302229 B	27-03-1993
		NO 852138 A, B,	02-12-1985
US 4364939 A	21-12-1982	FR 2373285 A	07-07-1978
		AR 214651 A	13-07-1979
		BE 861159 A	24-05-1978
		CH 626897 A	15-12-1981
		DE 2752756 A	01-06-1978
		DK 521177 A	26-05-1978
		ES 463682 A	01-07-1978
		GB 1549930 A	08-08-1979
		JP 53065900 A	12-06-1978
		MX 4325 E	24-03-1982
		NL 7712953 A	29-05-1978
		PT 67322 A, B	01-12-1977
US 4967029 A	30-10-1990	AU 640415 B	26-08-1993
		AU 6447790 A	08-04-1991
		DE 69005443 D	03-02-1994
		DE 69005443 T	14-04-1994
		EP 0454798 A	06-11-1991
		JP 4501582 T	19-03-1992
		WO 9103532 A	21-03-1991
DE 2540279 A	24-03-1977	AT 347122 B	11-12-1978
		AT 668276 A	15-04-1978
		BE 846093 A	10-03-1977
		FR 2323703 A	08-04-1977
		GB 1550951 A	22-08-1979
		GB 1550952 A	22-08-1979
		JP 1314297 C	28-04-1986
		JP 52033984 A	15-03-1977
		JP 60038405 B	31-08-1985

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/17676 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 23/26, C08F 10/00 (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08508 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. August 2000 (31.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 43 206.6 9. September 1999 (09.09.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): EVERTZ, Kaspar [DE/DE]; Stettiner Str. 13, 67105 Schifferstadt (DE). FUNK, Guido [DE/DE]; Dürerstr. 5, 67549 Worms (DE). DE LANGE, Paulus [DE/DE]; Kastanienweg 2, 50389 Wesseling (DE). KÖLLE, Peter [DE/DE]; Auf dem Köppel 2/11, 67098 Bad Dürkheim (DE). DECKERS, Andreas [DE/DE]; Schulstr. 11, 55234 Flomborn (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHILLIPS CATALYSTS FOR POLYMERISING OLEFINS WITH BETTER PRODUCTIVITY RATES IN THE PARTICLE-FORM PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON PHILLIPS-KATALYSATOREN FÜR DIE POLYMERISATION VON OLEFINEN MIT VERBESSERTEN PRODUKTIVITÄTEN IM PARTICLE-FORM-VERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing Phillips catalysts. According to said method, an oxidic support material in a suspension is treated with a chromium salt solution and then after the solvent has been removed, calcined in an oxygenous atmosphere at temperatures above 300 °C. After calcination, the oxidic support material and/or the catalyst is/are reduced until an average granular size of < 100 µm has been reached, with the proportion of particles with a grain size of < 50 µm being at least 30 %, preferably between 40 and 80 %. The invention also relates to a method for producing homo or copolymers of ethene in the presence of a catalyst produced according to the inventive method, at temperatures of 30 to 150 °C and at a pressure of 0.2 to 15 MPa in a loop reactor.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem ein oxidisches Trägermaterial in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschliessend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300 °C calciniert wird. Erfindungsgemäss wird das oxidische Trägermaterial und/oder der Katalysator nach dem Calcinieren so lange zerkleinert, bis eine mittlere Korngrösse von < 100 µm erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngrösse von < 50 µm mindestens 30 % beträgt, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 80 % liegt. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen von Homo- oder Copolymeren des Ethens in Gegenwart eines Katalysators hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 15 MPa in einem Loop-Reaktor.

WO 01/17676 A1

Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen mit verbesserten Produktivitäten im Particle-Form-Verfahren

5

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem ein oxidisches Trägermaterial  
10 in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschließend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300°C calciniert wird.

15 Ein Verfahren dieser Art ist bekannt und wird z.B. in der Literaturstelle DE-A 25 40 279 ausführlich beschrieben. Die danach hergestellten Katalysatoren werden auch zerkleinert und besitzen Korngrößen im Bereich von 20 bis 2000 µm, insbesondere von 40 bis 300 µm.

20

In den Veröffentlichungen DE-A 36 40 802 und DE-A 36 40 803 wird beschrieben, dass durch Einschränken des oxidischen Trägers auf eine bestimmte, sehr enge Korngrößenverteilung im Bereich von 50 bis 150 µm Chromtrioxidkatalysatoren erhalten werden, die bei  
25 gleicher oder höherer Katalysatorproduktivität Polymerisate mit verbesserter Kornmorphologie liefern.

In der US-PS 5,641,842 schließlich wird festgestellt, dass Phillips-Katalysatoren mit Korngrößen von > 75 µm vorteilhaft für die  
30 Morphologie von damit hergestelltem Polyethylen sind.

Nach Auswertung der einschlägigen Literatur ist zusammenfassend festzuhalten, dass durch Klassieren des oxidischen Trägermaterials die Katalysatorproduktivität und die Polyethylenmorphologie beeinflusst werden. Nach den Angaben der Literatur werden im  
35 allgemeinen mit gröberen Katalysatoren, d.h. mit Korngrößen von > 50 µm, die besten Ergebnisse erzielt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren  
40 anzugeben, mit dem sich Phillips-Katalysatoren herstellen lassen, die die Produktivität der Polymerisation von Ethylen im Loop-Fällungs-Verfahren noch weiter steigern und insbesondere erhöhte Polyethylen-Feststoffgehalte innerhalb des Polymerisationsreaktors erlauben.

45

## 2

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass das oxidische Trägermaterial vor der Calcinierung und/oder der Katalysator nach der Calcinierung so lange zerkleinert werden, bis eine mittlere Korngröße von  $< 100 \mu\text{m}$  erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von  $< 50 \mu\text{m}$  mindestens 30 % beträgt.

Als oxidisches Trägermaterial wird erfindungsgemäß ein Silicagel eingesetzt, das einen Feststoffanteil, berechnet als Siliziumdioxid, im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% besitzt, vorzugsweise von 11 bis 25 Gew.-%, und das weitgehend kugelförmig ist. Ein solches Silicagel wird erhalten, indem man in einen unter Drall stehenden Strom einer Mineralsäure längs sowie tangential zur Fließrichtung des Stromes eine Lösung enthaltend Natrium- oder Kaliumwasserglas einbringt und das dabei sich bildende Kieselsäurehydrosol in ein gasförmiges Medium tropfenförmig versprüht. Das versprühte Hydrosol erstarrt dann in dem gasförmigen Medium kugelförmig und wird durch Waschen mit Wasser von anhaftenden Salzen befreit.

Das kugelförmige Hydrosol wird danach mit einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen so lange behandelt, bis mindestens 60 % des in dem Hydrosol enthaltenen Wassers extrahiert ist. Dann wird das entwässerte und mit der alkoholischen Flüssigkeit behandelte Hydrogel so lange getrocknet, bis bei Temperaturen von  $> 160^\circ\text{C}$  unter Anwendung eines inerten Schleppegases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt.

Das so gewonnene Xerogel wird dann aus einer 0,05 bis 5 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem Keton mit 3 bis 5 C-Atomen oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung einer unter den Bedingungen der Calcinierung in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen mit Chrom beladen und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft.

Zum Calcinieren wird das mit Chrom beladene oxidische Trägermaterial in einem wasserfreien Gasstrom, der Sauerstoff enthält, über eine Zeitdauer von 10 bis 1000 min auf einer Temperatur im Bereich von  $300$  bis  $1100^\circ\text{C}$  gehalten.

Die erfindungsgemäße Zerkleinerung des oxidischen Trägermaterials oder des wie vorstehend beschrieben gewonnenen Katalysatormaterials erfolgt durch trockenes Mahlen mit einer Kugelmühle oder in einer Fächerschlägermühle, wie sie beispielsweise in der DE-A 36 40 802 beschrieben ist. Durch Probenahmen in bestimmten Zeit-

## 3

abständen bestimmt sich die Zeitdauer für das Mahlen, die notwendig ist, um die gewünschte Korngröße zu erreichen.

Bei der Olefinpolymerisation, bei der der erfindungsgemäß hergestellte Katalysator eingesetzt wird, können Homopolymere von Ethylen oder Copolymere von Ethylen mit einem Comonomer mit 3 bis 12 C-Atome in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% Comonomer hergestellt werden. Die Polymerisation selbst wird bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150°C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 15 MPa durchgeführt.

Überraschend wurde gefunden, dass bei konstantem Reaktorausstoß durch die erfindungsgemäß eingeführten Phillips-Katalysatoren mit einer Korngröße von  $< 100 \mu\text{m}$  die durchschnittliche Verweilzeit des Katalysators im Reaktor ansteigt und dass gleichzeitig die Katalysatorproduktivität zunimmt. Die höhere Katalysatorproduktivität resultiert vermutlich daraus, dass sich mit den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren deutlich höhere Polyethylen-Feststoffkonzentrationen im Loop-Fällungs-Verfahren, besonders in Loop-Reaktoren, realisieren lassen als mit den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren, die üblicherweise Korngrößen von  $> 100 \mu\text{m}$  besitzen. Weiterhin überraschend wurde gefunden, dass sich mit den erfindungsgemäß hergestellten Phillips-Katalysatoren bezüglich der Morphologie des damit hergestellten Polyethylens vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen wie mit den herkömmlichen Katalysatoren mit Korngrößen von  $> 100 \mu\text{m}$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert besonders optimale Resultate, wenn der Partikelanteil mit einer Korngröße von  $< 50 \mu\text{m}$  im Bereich von 40 bis 80 % liegt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden alle Angaben zur Korngröße im Einklang mit der DIN 53 477, Siebanalyse, bestimmt.

Wie die nachstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele und die Vergleichsbeispiele zeigen, kommt es bei den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren bereits bei relativ niedrigen PE-Feststoffgehalten oberhalb 40 Gew.-% zur Bildung von Reaktorwandbelägen, während die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren Feststoffgehalte von ca. 60 % ohne Reaktor fouling in Loop-Reaktoren ermöglichen.

## 4

Herstellung des oxidischen Trägermaterials:

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

5 Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie in der  
DE-A 36 40 802 beschrieben mit der Ausnahme, dass die getrockne-  
ten Xerogelkugeln mit Hilfe einer Fächerschlägermühle auf eine  
mittlere Korngröße im Bereich von 1 bis 100 µm gemahlen und ge-  
siebt wurden, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von  
10 < 50 µm 80 % betrug.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie im Beispiel  
15 1, mit der Ausnahme, dass der Partikelanteil mit einer Korngröße  
von < 50 µm nur 30 % betrug.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

20 Die Herstellung des Katalysatorträgers erfolgte wie im Beispiel  
1, mit der Ausnahme, dass der Partikelanteil mit einer Korngröße  
von < 50 µm nur 15 % betrug.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

25 Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie in Beispiel 1 gemäß  
DE-A 36 40 802 (Seite 7, Zeile 15). Die Trägerteilchen hatten  
eine mittlere Korngröße im Bereich von 50 bis 100 µm (Seite 8,  
Zeile 26).

30

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Die Herstellung des Katalysators erfolgte wie im Vergleichs-  
versuch 1 gemäß DE-A 36 40 802 (Seite 9, Zeile 16). Die Träger-  
35 teilchen hatten eine mittlere Korngröße im Bereich von 1 bis  
300 µm.

Herstellung der Katalysatoren 1 - 4:

40 Katalysator 1

Die Herstellung des Katalysators 1 erfolgte gemäß Beispiel 1 der  
DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg  
des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 1 eingesetzt wurden.  
45

## 5

## Katalysator 2

Die Herstellung des Katalysators 2 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg 5 des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 2 eingesetzt wurden.

## Vergleichskatalysator 3

Die Herstellung des Vergleichskatalysators 3 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), mit der Ausnahme, dass 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 3 eingesetzt wurden.

## Vergleichskatalysator 4

15 Die Herstellung des Vergleichskatalysators 4 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), wobei 15 kg des oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 4, wie in der DE-A 36 40 802 beschrieben, eingesetzt wurden.

20

## Vergleichskatalysator 5

Die Herstellung des Vergleichskatalysators 5 erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 36 40 802 (Seite 8, Zeile 31), wobei 15 kg des 25 oxidischen Trägermaterials aus Beispiel 5, wie in der DE-A 36 40 802 beschrieben, eingesetzt wurden.

## Polymerisation:

30 Für die Polymerisation von Ethylen wurde ein üblicher und bekannter Schleifenreaktor verwendet, dessen Reaktionsraum aus einem Rohrkreis von 6 m<sup>3</sup> Inhalt bestand. Der Reaktionsraum enthielt bei einem Druck von 4,0 MPa eine Suspension aus flüssigem i-Butan, Polyethylenfeststoff, 6 Gew.-% gelöstem Ethen und 0,4 Gew.-% gelöstem Hexen-1. Die Polymerisationstemperatur betrug 103,5 bis 35 103,8°C.

Die Suspension wurde durch eine Propellerpumpe mit 3000 Upm umgepumpt. Bei konstantem Reaktorausstoß von 900 kg PE/h wurde versucht, den Polyethylen-Feststoffanteil in der Suspension möglichst hoch einzustellen. Die realisierbaren PE-Feststoffanteile wurden limitiert durch auftretendes Reaktor fouling (Belagsbildung an den Reaktorwänden oder Störungen an der Leistungsaufnahme der Propellerpumpe).

45

## 6

Die nachfolgende Tabelle zeigt die mit den Katalysatoren 1 bis 5 erzielten Ergebnisse:

5		Kat.1	Kat. 2	Kat. 3	Kat. 4	Kat. 5
	Max. PE-Feststoffanteil im Reaktor (Gew.-%)	58	56	40	38	39
	Katalysatorproduktivität (kg PE / kg Kat.)	12450	11750	6950	7200	6650
10	Schmelzindex HLMI 190°C / 21,6 kp nach DIN 53735 (g / 10min)	6,2	6,4	6,5	6,2	6,4
15	Schüttdichte nach DIN 53468 (g / l)	500	500	490	500	480
	Siebanalyse nach DIN 53477					
	< 125 µm (%)	0,5	0,6	0,4	0,4	0,6
20	> 2000 µm (%)	0,2	0,3	0,2	0	0,5

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich signifikant höhere PE-Feststoffanteile im Loop-Reaktor realisieren, wodurch die Katalysatorproduktivitäten deutlich zunehmen. Bei den Vergleichskatalysatoren 3 bis 5 scheiterten die Versuche, die PE-Feststoffanteile auf mehr als 40 Gew.-% anzuheben, an Reaktorfouling.

Die Polyethylen-Schüttdichte und der Fein- bzw. Grobkornanteil (< 125 µm, > 2000 µm) sind bei den erfindungsgemäßen Beispielen praktisch unverändert und auf demselben Niveau wie in den Vergleichsbeispielen.

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Phillips-Katalysatoren, bei dem  
5 ein oxidisches Trägermaterial in einer Suspension mit einer Chromsalzlösung behandelt und anschließend, nach Entfernung des Lösungsmittels, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 300 °C calciniert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidische Trägermaterial vor dem  
10 Calcinieren und/oder der Katalysator nach dem Calcinieren so lange zerkleinert wird, bis eine mittlere Korngröße von < 100 µm erreicht ist, wobei der Partikelanteil mit einer Korngröße von < 50 µm mindestens 30 % beträgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als oxidisches Trägermaterial ein Silicagel eingesetzt wird, das einen Feststoffanteil, berechnet als Siliziumdioxid, im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% besitzt, vorzugsweise von 11 bis 25 Gew.-%, und das weitgehend kugelförmig ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kugelförmige Silicagel mit einer organischen Flüssigkeit aus der Reihe der Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen so lange behandelt wird, bis mindestens 60 % des in dem Hydrosol enthaltenen Wassers extrahiert ist, und dass dann das entwässerte und mit der alkoholischen Flüssigkeit behandelte Hydrogel so lange getrocknet wird, bis bei Temperaturen von > 160  
25 °C unter Anwendung eines inerten Schleppegases der Restalkoholgehalt unter 10 Gew.-% liegt.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das getrocknete Silicagel aus einer 0,05 bis 5 Gew.-%-igen Lösung von Chromtrioxid in einem Keton mit 3 bis 5 C-Atomen oder aus einer 0,05 bis 15 Gew.-%-igen Lösung  
35 einer unter den Bedingungen der Calcinierung in Chromtrioxid übergehenden Chromverbindung in einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen mit Chrom beladen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum verdampft wird.
- 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Calcinieren des mit Chrom beladenen oxidischen Trägermaterials in einem wasserfreien Gasstrom, der Sauerstoff in einer Menge von wenigstens 10 Vol.-% enthält, über eine Zeitdauer von 10 bis 1000 min bei einer  
45 Temperatur im Bereich von 300 bis 1100 °C durchgeführt wird.

## 8

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung des oxidischen Trägermaterials und/oder des nach dem Calzinieren gewonnenen Katalysatormaterials durch trockenes Mahlen mit einer Kugelmühle oder in einer Fächerschlägermühle erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung so lange fortgesetzt wird, bis der Partikelanteil mit einer Korngröße von  $< 50 \mu\text{m}$  im Bereich von 40 bis 80 % liegt.
8. Verfahren zur Olefinpolymerisation bei dem Homopolymere von Ethylen oder Copolymere von Ethylen und einem Comonomer mit 3 bis 12 C-Atomen in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% Comonomer hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Phillips-Katalysators hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C unter einem Druck im Bereich von 0,2 bis 15 MPa durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation als Fällungspolymerisation in einem Loop-Reaktor durchgeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr.    nal Application No

PCT/EP 00/08508

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7    B01J23/26    C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7    B01J    C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 12 92 636 B (PHOLIPS PETROLEUM) 17 April 1969 (1969-04-17) column 2, line 53 -column 3, line 2 ---	1,2,7,8
A	WO 93 08146 A (ALLIED SIGNAL INC) 29 April 1993 (1993-04-29) ---	
A	US 5 189 123 A (FUNK GUIDO ET AL) 23 February 1993 (1993-02-23) ---	
A	US 5 352 658 A (EVERTZ KASPAR ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) ---	
A	US 5 164 353 A (FUNK GUIDO ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

27/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. nal Application No

PCT/EP 00/08508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1292636 B		BE 557564 A FR 1175121 A GB 830247 A US 2994667 A	20-03-1959 01-08-1961
WO 9308146 A	29-04-1993	AU 2892292 A US 5334785 A	21-05-1993 02-08-1994
US 5189123 A	23-02-1993	DE 3938723 A AT 103615 T DE 59005190 D EP 0429937 A ES 2062265 T US 5756627 A	29-05-1991 15-04-1994 05-05-1994 05-06-1991 16-12-1994 26-05-1998
US 5352658 A	04-10-1994	DE 4204259 A DE 59306302 D EP 0555747 A ES 2100378 T JP 5279420 A	19-08-1993 05-06-1997 18-08-1993 16-06-1997 26-10-1993
US 5164353 A	17-11-1992	DE 3841436 A AT 101164 T DE 58906895 D EP 0372328 A ES 2061900 T JP 2202503 A KR 139644 B	13-06-1990 15-02-1994 17-03-1994 13-06-1990 16-12-1994 10-08-1990 01-07-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08508

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/26 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 12 92 636 B (PHOLIPS PETROLEUM) 17. April 1969 (1969-04-17) Spalte 2, Zeile 53 -Spalte 3, Zeile 2 ----	1,2,7,8
A	WO 93 08146 A (ALLIED SIGNAL INC) 29. April 1993 (1993-04-29) ----	
A	US 5 189 123 A (FUNK GUIDO ET AL) 23. Februar 1993 (1993-02-23) ----	
A	US 5 352 658 A (EVERTZ KASPAR ET AL) 4. Oktober 1994 (1994-10-04) ----	
A	US 5 164 353 A (FUNK GUIDO ET AL) 17. November 1992 (1992-11-17) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08508

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1292636 B		BE 557564 A	
		FR 1175121 A	20-03-1959
		GB 830247 A	
		US 2994667 A	01-08-1961
WO 9308146 A	29-04-1993	AU 2892292 A	21-05-1993
		US 5334785 A	02-08-1994
US 5189123 A	23-02-1993	DE 3938723 A	29-05-1991
		AT 103615 T	15-04-1994
		DE 59005190 D	05-05-1994
		EP 0429937 A	05-06-1991
		ES 2062265 T	16-12-1994
		US 5756627 A	26-05-1998
US 5352658 A	04-10-1994	DE 4204259 A	19-08-1993
		DE 59306302 D	05-06-1997
		EP 0555747 A	18-08-1993
		ES 2100378 T	16-06-1997
		JP 5279420 A	26-10-1993
US 5164353 A	17-11-1992	DE 3841436 A	13-06-1990
		AT 101164 T	15-02-1994
		DE 58906895 D	17-03-1994
		EP 0372328 A	13-06-1990
		ES 2061900 T	16-12-1994
		JP 2202503 A	10-08-1990
		KR 139644 B	01-07-1998